(19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号 特開2002-309161

(P2002-309161A)(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコート・ (参考)

C09D151/06 C08F285/00 C09D151/06

4J026

C08F285/00

4J038

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全7頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願2001-112485(P2001-112485)

平成13年4月11日(2001.4.11)

(71)出願人 000222554

東洋化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 増田 敬文

兵庫県高砂市曽根町2900番地 東洋化成工

業株式会社化成品研究所内

(72)発明者 前川 昭二

兵庫県高砂市曽根町2900番地 東洋化成工

業株式会社化成品研究所内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物およびその製造方法

# (57)【要約】

ポリオレフィン系樹脂に対する密着性に優 れ、しかも、極性を有する塗料用樹脂との相溶性や溶液 安定性にも優れたコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 ポリプロピレンおよびプロピレン-α-オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、

 $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ば れる少なくとも1種をグラフト共重合した後に塩素化し て酸変性塩素化ポリオレフィンとした後、1個の水酸基 を有する (メタ) アクリル酸エステルをエステル結合さ せた後に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共 重合して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリ オレフィン系樹脂用コーティング組成物。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレンおよびプロピレンーαー オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、  $\alpha$ ,  $\beta$  -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ば れる少なくとも1種をグラフト共重合した後に塩素化し て酸変性塩素化ポリオレフィンとした後、1個の水酸基 を有する(メタ)アクリル酸エステルをエステル結合さ せた後に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共 重合して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリ オレフィン系樹脂用コーティング組成物。

【請求項2】 ポリプロピレンおよびプロピレンーαー オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に対 し、α,β-不飽和カルボン酸およびその酸無水物から 選ばれる少なくとも1種を0.1~10重量%グラフト 共重合した請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有 率が16~35重量%である請求項1または2に記載の 組成物。

【請求項4】 酸変性塩素化ポリオレフィンと (メタ) アクリル酸系モノマーの重量比が50:50~10:9 20 0である請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 (メタ) アクリル酸系モノマーが (メ タ)アクリル酸シクロヘキシルを20~80重量%含む ことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の組成

【請求項6】 ポリプロピレンおよびプロピレン-α-オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、  $\alpha$ .  $\beta$  -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ば れる少なくとも1種をグラフト共重合し、次いで塩素化 して酸変性塩素化ポリオレフィンとし、次いで加熱して カルボキシル基部分を酸無水物基とし、この酸無水物基 と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルの水酸基をエ ステル結合させた後に、(メタ)アクリル酸系モノマー をグラフト共重合することを特徴とするポリオレフィン 系樹脂用コーティング組成物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン等 のポリオレフィン系樹脂との密着性に優れたコーティン グ組成物に関する。

# [0002]

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】ポリプロ ピレン等のポリオレフィン系樹脂は、優れた性質を持ち 安価であることから、自動車部品等に多量に使用されて いる。しかしながら、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド 系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性 を有する合成樹脂とは異なり、非極性でかつ結晶性のた め、塗装や接着が困難であるという問題を有する。

【0003】そこで、この問題を解決するために、従来

理やガス炎処理して活性化することにより付着性を改良 しているが、この方法は、工程が複雑で多大な設備費や 時間的ロスを伴うこと、また成形品の形の複雑さおよび 顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラツキを 生ずる等の欠点を有している。

【0004】このような表面処理(前処理)なしに塗装 する方法としては、自動車のポリプロピレンバンパー塗 装に見られるようなプライマー組成物を用いる方法が種 々提案されている(例えば特公平6-2771号)。

【0005】一般に、このようなプライマー組成物とし 10 ては、ポリオレフィン類を不飽和カルボン酸および/ま たはその酸無水物で変性して塩素化した塩素化ポリオレ フィン系樹脂を主成分としたプライマー組成物を用いて いる(例えば特公平1-16414号)。また、特公平 3-60872号においては、塩素化ポリプロピレンと 液状ゴムへのラジカル重合性不飽和物のグラフト重合に より、ポリオレフィンと他の極性樹脂との両者に付着す るバインダーとしての効果が確認されている。

【0006】しかしながら、これら塩素化ポリオレフィ ン系樹脂組成物は、プライマー組成物や上塗り塗料に含 まれるアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系樹 脂等との相溶性が悪く、均一なフィルムを形成するのが 困難であった。また、液状ゴムを使用した変性物は、途 膜にタックが生じることがあり、相溶性、溶液安定性を 十分に改善することはできなかった。

【0007】本発明の目的は、上記のような従来技術の 問題を解決し得て、ポリオレフィン系樹脂に対する密着 性に優れ、しかも、極性を有する塗料用樹脂との相溶性 や溶液安定性にも優れたコーティング組成物を提供する 30 ことにある。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討 を重ねた結果、酸変性塩素化ポリオレフィンと水酸基含 有(メタ)アクリル酸エステルをエステル結合させて、 酸変性塩素化ポリオレフィンに二重結合を導入し、さら に(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して 得られるアクリル変性塩素化ポリオレフィンにより、相 溶性、溶液安定性が改善されることを見出し、本発明を 完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、下記に示すとおりの 40 ポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物およびその 製造方法を提供するものである。

項1. ポリプロピレンおよびプロピレン-α-オレフ ィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少な くとも1種をグラフト共重合した後に塩素化して酸変性 塩素化ポリオレフィンとした後、1個の水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルをエステル結合させた後 に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共重合し より、ポリオレフィン系樹脂成形品の表面をプラズマ処 50 て得られる樹脂を含有することを特徴とするポリオレフ

ィン系樹脂用コーティング組成物。

項2. ポリプロピレンおよびプロピレン $-\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に対し、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種を0.  $1\sim10$  重量%グラフト共重合した項1に記載の組成物。

項3. 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が16~35重量%である項1または2に記載の組成物。

項4. 酸変性塩素化ポリオレフィンと (メタ) アクリル酸系モノマーの重量比が50:50~10:90であ 10る項1~3のいずれかに記載の組成物。

項5. (メタ) アクリル酸系モノマーが (メタ) アクリル酸シクロヘキシルを20~80重量%含むことを特徴とする項1~4のいずれかに記載の組成物。

項6. ポリプロピレンおよびプロピレンーαーオレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、α,βー不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合し、次いで塩素化して酸変性塩素化ポリオレフィンとし、次いで加熱してカルボキシル基部分を酸無水物基とし、この酸無水物基と水酸基 20含有(メタ)アクリル酸エステルの水酸基をエステル結合させた後に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共重合することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物の製造方法。

#### [0010]

【発明の実施の形態】本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物を製造するには、まず、ポリプロピレンおよびプロピレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフ 30ト共重合して、酸変性ポリオレフィン( $\alpha$ )を得る。

【0011】本発明において使用するポリプロピレンおよびプロピレンー αーオレフィン共重合体は、結晶質、非晶質にかかわらない。プロピレンー αーオレフィン共重合体は、プロピレンを主体としてこれに αーオレフィンを共重合したものである。 αーオレフィンとしては、例えば、エチレン、1ープテン、1ーペプテン、1ーオクテン、4ーメチルー1ーペンテンなどを1種または数種用いることができる。プロピレンー αーオレフィン共重合体のプロピレン成分と αーオレフィン成分との比率 40には特に制限はないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが望ましい。

【0012】本発明において、ポリプロピレンまたはプロピレンー $\alpha$ ーオレフィン共重合体にグラフト共重合する $\alpha$ ,  $\beta$ ー不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸、無水イタコン酸がより好ましい。グラフト共重合する量は、 $0.1\sim10$  重量%が好ましく、より好ましくは $1\sim5$  重量%であ

る。

【0013】ポリプロピレンまたはプロピレン $-\alpha$ -オレフィン共重合体に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合する方法としては、溶液法や溶融法などの公知の方法が挙げられる。

【0014】溶液法としては、例えば次のように行う。すなわち、ポリプロピレンまたはプロピレンーαーオレフィン共重合体を、トルエン等の芳香族有機溶媒に100~180℃で溶解させた後、α,βー不飽和カルボン酸またはその酸無水物を添加し、さらにラジカル発生剤として水素引き抜き効果が高い有機過酸化物を一括または分割で添加して反応させる。この反応液をアセトン等のケトン系有機溶媒に投入して樹脂を取り出し、乾燥し、酸変性ポリオレフィン(a)を得る。

【0015】溶融法としては、例えば次のように行う。すなわち、ポリプロピレンまたはプロピレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体を、融点以上に加温溶融した後、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物と、ラジカル発生剤として有機過酸化物を添加して反応させる。反応後、溶融状態で減圧して未反応の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物を除去し、酸変性ポリオレフィン(a)を得る。溶融法では、ニーダー、押し出し機などを使用する。

【0016】ラジカル発生剤として使用される有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジーtープチルパーオキサイド等が挙げられ、反応温度と分解温度によって選定することができる。

【0017】次に、上記方法で得られた酸変性ポリオレフィン(a)を塩素化して、酸変性塩素化ポリオレフィン(b)を得る。

【0018】この塩素化は、例えば、塩素系溶媒中に酸変性ポリオレフィン(a)を溶解し、ラジカル触媒の存在下または不存在下で、塩素含有率が16~35重量%になるまで塩素ガスを吹き込んで行うことができる。塩素系溶媒としては、例えば、テトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム等が挙げられる。溶解、反応温度としては、塩素系溶媒中で酸変性ポリオレフィン(a)が溶解する温度以上が望ましい。

【0019】なお、ポリプロピレンまたはプロピレンーαーオレフィン共重合体の酸変性で得られた酸変性ポリオレフィン(a)は、酸変性に用いた酸成分がα,βー不飽和カルボン酸である場合には、ジカルボキシル基を有し、酸変性に用いた酸成分がα,βー不飽和カルボン酸の酸無水物である場合には、酸無水物基を有している。しかしながら、酸無水物基は、空気中や溶媒中の水分を吸収して容易に開環するため、酸変性塩素化ポリオレフィン(b)においては、時間の経過とともにジカル50 ボキシル基に変化していることがよくある。

【0020】そこで、酸変性塩素化ポリオレフィン

(b) を水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルと反応 させる前に、酸変性塩素化ポリオレフィン(b)を、例 えば、有機溶媒中に溶解または分散する際に加熱脱水し て、ジカルボキシル基を酸無水物基に変化させておくの が好ましい。このようにジカルボキシル基を閉環させて 酸無水物基にした後に、1個の水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルを反応させてエステル化し、酸変性 塩素化ポリオレフィン(b)に二重結合を導入する。

【0021】カルポキシル基と水酸基とのエステル結合 10 は、エステル化触媒を用いれば可能である。しかしなが ら、エステル化触媒が最終組成物にまで残存し、塗膜性 能に影響を与える可能性がある。そこで、水酸基とエス テル化し易い酸無水物基を予め形成しておき、この酸無 水物基と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルの水酸 基をエステル結合させるのが好ましい。

【0022】この時の溶媒としては、ペンゼン、トルエ ン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサ ン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン、酢 酸エチル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコール 20 類等が挙げられ、1種または複数種の溶媒を混合して使 用できる。ただし、酸無水物基を予め形成させるために は加熱が必要であり、沸点が120℃以上の溶媒を用い るか、加圧が可能な容器で加圧しながら加熱するのが好 ましい。この加熱の条件としては、加熱温度110~1 35℃程度が好ましく、加熱時間30分~2時間程度が 好ましい。

【0023】エステル結合させる際に用いる水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリ ル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシ 30 プロピル、アクリル酸ポリプロピレングリコール、メタ クリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒド ロキシプロピル、メタクリル酸ポリプロピレングリコー ル等の1個の水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステ ルが挙げられる。2個以上の水酸基を有する(メタ)ア クリル酸エステルを用いると、エステル結合させる段階 で架橋が始まり、ゲル化が進んでしまうため、好ましく ない。

【0024】次に、上記のようにエステル化によって二 重結合が導入された酸変性塩素化ポリオレフィンに、 (メタ) アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して、

アクリル変性塩素化ポリオレフィン(c)を得る。

【0025】このグラフト共重合の方法は、二重結合が 導入された酸変性塩素化ポリオレフィンを融点以上に加 熱させて重合させる方法、または有機溶媒に溶解させて 反応させる重合のいずれでもよく、前述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽 和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくと も1種をグラフト共重合させる反応の場合と同様の方法 および装置で行うことができる。

素化ポリオレフィンと(メタ)アクリル酸系モノマーの 重量比が50:50~10:90となるようにするのが 好ましい。すなわち、(メタ)アクリル酸系モノマーを 50~90重量%グラフト共重合するのが好ましい。

(メタ) アクリル酸系モノマーが50重量%未満では、 ポリウレタン系塗料樹脂、ポリエステル系塗料樹脂等の 各種極性塗料樹脂に対する相溶性が低下する傾向があ り、90重量%を超えると、相溶化剤として他の塩素化 ポリオレフィンとの相溶性が低下する傾向がある。

【0027】グラフト共重合は、例えば、酸変性塩素化 ポリオレフィンに1個の水酸基を有する (メタ) アクリ ル酸エステルをエステル結合させて二重結合を導入した 後に、反応液の温度を維持し、(メタ)アクリル酸系モ ノマーとラジカル発生剤の混合物を、二重結合が導入さ れた酸変性塩素化ポリオレフィン溶液中に滴下させて行 うことができる。

【0028】グラフト共重合させる(メタ)アクリル酸 系モノマーとしては、(メタ) アクリル酸や (メタ) ア クリル酸エステルが挙げられる。 (メタ) アクリル酸エ ステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチ ル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アク リル酸イソプチル、アクリル酸 t ープチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 ステアリル、アクリル酸 2 -ヒドロキシエチル、アクリ ル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸シクロヘキシ ル、アクリル酸ポリプロピレングリコール、メタクリル 酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピ ル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチ ル、メタクリル酸 t - プチル、メタクリル酸 2 - エチル ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステア リル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル 酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸シクロヘキシ ル、メタクリル酸ポリプロピレングリコール等が挙げら れる。

【0029】なお、グラフト共重合させる(メタ)アク リル酸系モノマーの中に、(メタ)アクリル酸シクロへ キシルが20~80重量%含まれているのが、目的組成 物の溶液安定性の点から好ましい。(メタ)アクリル酸 シクロヘキシルが20重量%未満だと、目的組成物の溶 液安定性が悪くなり2層分離する傾向がある。一方、8 0 重量%を超えると、ポリウレタン塗料等との相溶性が 悪くなり塗膜性能が乏しくなる傾向がある。

【0030】ラジカル発生剤としては、ベンゾイルパー オキサイド、tープチルパーオキシー2ーエチルヘキサ ノエート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリー ル、ジメチル2,2-アゾビスイソプチレート等のアゾ 化合物を使用できる。

【0031】本発明の組成物は、顔料を添加し、混練り して使用することができる。顔料としては、カーボンブ 【0026】このグラフト共重合においては、酸変性塩 50 ラック、二酸化チタン、タルク、亜鉛華、アルミペース

ト等の無機系顔料や、アゾ系等の有機系顔料が使用でき

る。また、得られる樹脂組成物溶液は、実用濃度におい て均一な溶液であり、これをフィルム等にキャストした コーティング膜は、均一で透明である。このため、ワン コート塗料として用いても、塗膜光沢性が良好な塗膜が 得られる。

#### [0032]

【実施例】次に、本発明を実施例により詳細に説明する が、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0033】製造例1

アイソタクチィックポリプロピレン (Mw=約4500 0) 50.0g、無水マレイン酸(日本油脂株式会社 製) 3.5g、ジクミルパーオキサイド(日本油脂株式 会社製) 1. 0 gおよびトルエン 7 5. 0 gを、撹拌機 を取り付けたオートクレーブ中に投入し、密閉後に窒素 置換を5分間行った後、加熱撹拌しながら140℃で5 時間反応を行った。反応終了後に、反応液を大量のメチ ルエチルケトンに投入し、樹脂を析出させた。この酸変 性ポリオレフィンを取り出し、さらにメチルエチルケト ンで数回洗浄した後に乾燥し、酸変性ポリオレフィン (Mw=40000、酸付加量2重量%) を得た。この 樹脂50.0gとテトラクロロエチレン450.0g を、冷却管、温度計および撹拌装置を取り付けた四つ口 フラスコに仕込み、昇温、撹拌、溶解した。110℃で 酸変性ポリオレフィンが溶解したことを確認した後、ジ - t - プチルパーオキサイドを 0.5 g投入し、塩素ガ スを31.3g吹き込み、テトラクロロエチレンを留去 後、キシレンで溶媒を置換して酸変性塩素化ポリオレフ イン(塩素含有率22.1重量%、酸付加量1.4重量

# 【0034】製造例2

%) を得た。

アイソタクチィックポリプロピレンの代わりに結晶質プ ロピレンーエチレン共重合体(Mw=40000、エ チレン含有量7モル%)を用いる以外は製造例1と同様 にして、無水マレイン酸のグラフト共重合と塩素化を行 い、酸変性塩素化ポリオレフィン(Mw=10000 0、塩素含有率21.2重量%、酸付加量1.6重量 %) を得た。

#### 【0035】製造例3

アイソタクチィックポリプロピレンの代わりに非晶質プ 40 ロピレンープテン共重合体(Mw=40000、プテン 含有量30モル%)を用いる以外は製造例1と同様にし て、無水マレイン酸のグラフト共重合と塩素化を行い、 酸変性塩素化ポリオレフィン(Mw=35000、塩素 含有率16.5重量%、酸付加量2.0重量%)を得 た。

#### 【0036】 実施例1

撹拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた 四つ口フラスコ中で、製造例1で得られた酸変性塩素化 ポリオレフィン15重量部をキシレン45重量部に溶解 50

し、120℃で1時間加熱した。その中に、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル2重量部を添加し、エステル結合 し易いように撹拌を続けた。その後、メタクリル酸シク ロヘキシル30重量部、メタクリル酸メチル30重量 部、メタクリル酸ラウリル20重量部、メタクリル酸3 重量部、キシレン105重量部およびt-ブチルパーオ キシー2-エチルヘキサノエート1.7重量部を十分に 混合した溶液を、3時間かけて滴下した。十分な撹拌を 行いながら、反応を5時間継続した後、冷却した。

10 【0037】得られた樹脂溶液の濃度は40重量%で、 23℃での溶液粘度は1200mPa·sであった。樹 脂の重量平均分子量は40000であった。

#### 【0038】 実施例2

製造例1で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンの代わ りに製造例2で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンを 用いる以外は実施例1と同様にして、エステル化とグラ フト共重合を行い、樹脂溶液を得た。

#### 【0039】 実施例3

製造例1で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンの代わ 20 りに製造例3で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンを 用いる以外は実施例1と同様にして、エステル化とグラ フト共重合を行い、樹脂溶液を得た。

#### 【0040】 実施例4

水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしてアクリル 酸2-ヒドロキシエチルの代わりにメタクリル酸ポリプ ロピレングリコールを用いる以外は実施例1と同様にし て、エステル化とグラフト共重合を行い、樹脂溶液を得 た。

# 【0041】比較例1

30 アクリル酸2-ヒドロキシエチルを予め添加せずに、グ ラフト共重合する際に他の(メタ)アクリル酸系モノマ ーと混合して滴下した以外は実施例1と同様にして、樹 脂溶液を得た。

【0042】実施例1~4および比較例1で得られた樹 脂溶液について、フィルム透明性、溶液安定性およびア クリル樹脂との相溶性の評価を、以下の方法で行った。 結果を表1に示す。

#### 【0043】評価方法

フィルム透明性:樹脂溶液を50μmのアプリケーター でガラス板に塗布し、80℃で30分間乾燥したフィル ムの透明性を確認した。

【0044】溶液安定性:室温で1ヶ月放置した時の溶 液状態を確認した。

【0045】アクリル樹脂との相溶性:アクリルポリオ ール(大日本インキ社製、アクリディックA800)と 樹脂比率1:1でプレンドし、溶液を50μmのアプリ ケーターでガラス板に塗布し、80℃で30分間乾燥し たフィルムの透明性を確認した。

[0046]

# 【表1】



蹇1

			比較例		
	1	2	3	4	1
製造例1の樹脂	15	-	-	15	15
製造例2の樹脂	-	15		_	-
製造例3の樹脂		_	15	-	-
エステル化反応	有り	有り	有り	有り	無し
HEA	2	2	2		2
PGMA		_		2	-
CHMA	30	30	30	30	30
MMA	30	30	30	30	30
LMA	20	20	20	20	20
MAA	3	3	3	3	3
フィルム透明性	透明	透明	透明	透明	分離
溶液安定性	分離無し	分離無し	分離無し	分離無し	分離
アクリル樹脂との相溶性	相溶	相溶	相溶	相溶	_

【0047】表1中の略号の意味は次の通りである。HEA:アクリル酸2-ヒドロキシエチル、PGMA:メタクリル酸ポリプロピレングリコール、CHMA:メタクリル酸シクロヘキシル、MMA:メタクリル酸メチル、LMA:メタクリル酸ラウリル、MAA:メタクリル酸。

## 【0048】 実施例5

実施例1で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン溶液にキシレンを加えて、樹脂分20重量%のキシレン溶液を調製し、これに酸化チタンを2重量%添加し、ホモジナイザーで十分撹拌、分散してプライマーを作製した。これをポリプロピレン基材にスプレー塗装した。その上に、シルバーベース塗料を塗布し、さらにその上に2液型ウレタンクリアー塗料を塗布し、100℃で30分焼付けし、室温で4日間放置して、塗装片(3c1b)を得た。

#### 【0049】比較例2

実施例1で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン 溶液の代わりに比較例1で得られた樹脂溶液を用いた以 外は実施例5と同様にして、塗装片(3c1b)を得 た。

【0050】実施例6

実施例1で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン

溶液とアクリルポリオール溶液 (バイエル社製、デスモフェンA365) を樹脂比率1:1で混合し、これに酸化チタンを2重量%添加し、ホモジナイザーで十分撹拌、分散した後に、ポリイソシアネート (バイエル社製、デスモジュールN3390) を添加し、十分撹拌してワンコート塗料を得た。これをポリプロピレン基材に20 スプレー塗装した。80℃で30分焼付けし、室温で4日間放置して、塗装片(1c1b)を得た。

## 【0051】比較例3

実施例1で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン 溶液の代わりに比較例1で得られた樹脂溶液を用いた以 外は実施例6と同様にして、塗装片(1c1b)を得 た。

【0052】実施例5、6および比較例2、3で得られた塗装片について、密着性の評価を以下の方法で行った。結果を表2に示す。

#### 30 【0053】評価方法

カッターを用いて、塗装表面に2mm間隔で25マスの 碁盤目の切れ目を入れ、ニチパンテープで180°方向 に剥離した。

[0054]

【表2】

表 2

	実施例 5	比較例 2	実施例 6	比較例 9
アクリル変性塩素化ポ リオレフィン	実施例 1	比較例1	実施例1	比較例1
3c1b塗装片の層間密 着性	刺離無し	層間制 離有り	-	-
1c1b塗装片の密着性	-	-	刺離無し	剥離者 り

【0055】表2中の略号の意味は次の通りである。3clb:プライマー/ベースコート/トップコートを塗装した後に1回で焼き付けする方法。1clb:塗料を塗装した後に1回で焼き付けする方法。

[0056]

【発明の効果】本発明のポリオレフィン系樹脂用コーテ フィン系樹脂の表面を塗装する場合に用いられるプライスング組成物は、溶液安定性に優れ、従来の塩素化ポリ 50 マー用樹脂および上塗り塗料用樹脂との相溶性が高く、

オレフィンと同様にポリオレフィン系樹脂に対する密着性に優れているほか、極性を有する塗料用樹脂にも相溶するかまたは良好に密着する。

【0057】すなわち、本発明のポリオレフィン系樹脂 用コーティング組成物は、ポリプロピレン等のポリオレ フィン系樹脂の表面を塗装する場合に用いられるプライ フィア機能なよびも終り変数用機能もの用液性が高く

12

ポリオレフィン系樹脂との密着性に優れている。 【0058】また、本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物は、有機溶媒に対する溶解性も向上し ており、塗料中の樹脂分を高めることができるので、ハイソリッド塗料への展開が可能である。

# フロントページの続き

(72)発明者 杉山 茂 大阪府大阪市西淀川区花川 1 -17-13

(72)発明者 秋山 真一

大阪府大阪市鶴見区今津中4-3-9

F 夕一ム(参考) 4J026 AA13 AA76 AC15 AC23 AC25 BA27 BB01 CA03 CA06 DB15 GA01

> 4J038 CP071 GA12 LA02 NA12 PB07 PC08